Beiträge zur Kenntnifs

des

Molybdäns und Wolframs.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. Ludwigs-Maximilians-Universität München

eingereicht von

Otto Freiherr von der Pfordten

aus München.

Gieſsen.

Druck von Wilhelm Keller.

1883.

Beiträge zur Kenntnifs

des

Molybdäns und Wolframs.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. Ludwigs-Maximilians-Universität München

eingereicht von

Otto Freiherr von der Pfordten

aus München.

Gieſsen.

Druck von Wilhelm Keller.

1883.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Bei derselben hatte ich mich des speciellen Rathes und der ausdauernden Unterstützung meines verehrten Lehrers, des Herrn Privatdocenten Dr. Clemens Zimmermann zu erfreuen, welchem ich meinen herzlichsten Dank ausspreche. — Defsgleichen fühle ich mich Herrn Professor Dr. Adolf Baeyer für das gütige Interesse verpflichtet, welches er dieser wie den übrigen während meiner Studienzeit in seinem Laboratorium gemachten Arbeiten zuwandte.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554602_0177

Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran bilden im periodischen System Mendelejeff's die Nebengruppe der Ordnung des Sauerstoffs. Die Zusammengehörigkeit des Urans mit den ersten drei, schon früher in *eine* natürliche Gruppe gestellten Elementen ist zweifellos geworden, seit sein Atomgewicht durch die Arbeiten Clemens Zimmermann's *) als das Vierfache des Aequivalents (circa 60) festgestellt wurde. Das Studium dieser Gruppe führte letzteren andererseits auch dazu, eine vergleichende Untersuchung der Reductionserscheinungen bei den genannten Elementen zu beginnen, um daraus Schlüsse auf die Beständigkeit ihrer Verbindungen ziehen zu können. — Auch Lothar Meyer **) betrachtet in dem vor Kurzem erschienenen dritten Theil seiner „Modernen Theorien" das Verhalten der Oxyde der Elemente gegen reducirende Agentien direct als Mafs der Beständigkeit derselben oder der Verwandtschaft der betreffenden Elemente zum Sauerstoff (§. 310). Die Ermittlung der *Beständigkeit* der chemischen Verbindungen aber ist ihm ein wichtiger Theil der Vorarbeiten zu einer vergleichenden Affinitätslehre, deren Aufgaben er in diesem Abschnitt bespricht; obwohl sie das „Ergebnifs verschiedener

*) Ann. Chem. **213**, 285 und **216**, 1.

**) Vierte Auflage, 1883, drittes Buch, Abschnitt XVI.

Ursachen“ und „streng genommen relativ“ ist, darf sie doch „in nahezu absolutem Sinne“ erforscht und behandelt werden. Während nun die Beständigkeit im Allgemeinen im Sinne des periodischen Systems ab- und zunimmt (§. 310), „wechselt sie *innerhalb* der einzelnen Gruppen in regelmäfsiger Weise mit der Gröfse des Atomgewichts, jedoch nicht in allen in gleicher Weise“. So *nimmt* in der Ordnung des „Sauerstoffs und seiner Verwandten die Beständigkeit der Verbindungen mit negativen Elementen“ (also auch mit Sauerstoff) „mit *steigendem* Atomgewicht *zu*“, während die „Schwermetalle meistens das umgekehrte Verhalten zeigen“ (§. 311). — Als zur Ordnung des Sauerstoffs gehörig müfsten demnach die obengenannten vier Elemente eine Zunahme der Beständigkeit ihrer Oxyde zeigen.

Zimmermann*) gelangt durch die Betrachtung der Oxyde der erwähnten Elemente zu einer Unterscheidung zwischen höheren und niederen Oxyden hinsichtlich ihrer Beständigkeit; für erstere nimmt er eine Zunahme, für letztere eine Abnahme der Constanz mit steigendem Atomgewicht an. Nach dieser Auffassung würden die *niederen* Oxyde eines Elementes beständiger, die *höheren* dagegen unbeständiger sein als die eines andern, wenn die Reduction im ersten Falle *weiter fortschreitet* als im zweiten.

Der Begriff „weitgehende Reduction“ darf wohl in allen Fällen, in denen es sich nicht um Reduction zu Metall handelt, an Stelle der „leichten Reduction“ treten; nur der *Grad* der Reduction, d. h. die Zahl der bei dieser nicht weggenommenen Sauerstoffatome, kann hier ein Kriterium für die Vergleichung bilden. *Unentschieden* bleibt, ob man die Beständigkeit der

*) Ann. Chem. **213**, 327.

niederen, die der höheren, oder endlich die Anzahl der darstellbaren Oxyde als mafsgebend für die Verwandtschaft des betreffenden Elements zum Sauerstoff annehmen, oder ob man diese selbst als nicht constant, sondern mit den Verhältnissen wechselnd betrachten will. Das Studium der Reductionsverhältnisse wird lediglich entscheiden, ob und in welchem Sinne die beobachteten Thatsachen eine Regelmäfsigkeit zeigen.

Zur Durchführung dieser Untersuchung für die Chromgruppe hatte Zimmermann die Reductionserscheinungen bei Uran- und Chromsalzen mittelst neuer Untersuchungs- und Bestimmungsmethoden festgestellt. Die Anwendung dieser Methoden zur analogen Arbeit beim Molybdän und Wolfram, welche er sich vorbehielt *), hatte er die Güte mir zu übertragen; die Erforschung der Reduction bei letzteren beiden Elementen bildet daher den Gegenstand der folgenden Abhandlung. Durch dieselbe ist eine *Vergleichung der Reductionsvorgänge* bei allen vier Elementen möglich geworden, deren Betrachtung ich den im *speciellen Theil* zu besprechenden Versuchen vorausschicke, indem ich die Ergebnisse der letzteren als gegeben annehme.

Den Ausgangspunkt der Vergleichung möge nachstehende tabellarische Uebersicht der Oxydationsstufen der vier Elemente bilden, in welche die erhaltenen Resultate eingetragen sind; sie ergänzt theilweise die von Zimmermann **) gegebene Zusammenstellung. Aufserdem habe ich auch die Farben der sauren Lösungen der Oxyde beigefügt, soweit solche bekannt sind.

---

*) Ann. Chem. **213**, 314.

) Daselbst **213, 327.

Oxyde. Farben ihrer sauren Lösungen.

	Cr 52	Mo 96	W 184	U 240
I.	CrO blau	—	—	—
II.	(Cr_3O_4 ***) schwarz)	—	—	—
III.	—	Mo_5O_7 *) roth-braun, verd. gelb	—	—
IV.	Cr_2O_3 violettroth grün	Mo_2O_3*) roth grün	—	U_2O_3 dunkel-roth
V.	CrO_2 **) braun-roth	MoO_2.*) braun-roth, verd. gelb	WO_2 braunroth	UO_2 grün
VI.	—	Mo_3O_8 blau	W_3O_8 blau	(U_3O_8 ***) grün-schwarz)
VII.	CrO_3 gelbroth	MoO_3 farblos	WO_3 farblos	UO_3 gelb

Bei der Betrachtung der vorstehenden Uebersicht findet man viele Analogien in den Farben der Lösungen, jedoch auch auffallende Unregelmäfsigkeiten; dasselbe gilt von der Beständigkeit der Verbindungen. Während im Allgemeinen der Satz †) bestehen bleibt, dafs die Constanz der niederen Oxyde mit steigendem Atomgewicht der Elemente abnimmt, die der höheren von der Formel MO_2 und MO_3 zunimmt, ist doch die Uebereinstimmung keine völlige. Die Vermuthung Zimmermann's, man werde durch Reduction der Wolframsäure durch Zink zu dem Oxyd W_2O_3 gelangen, sowie der naheliegende Gedanke, man könne auf gleiche Weise aus MoO_3 vielleicht MoO erhalten, haben sich nicht bestätigt. Vielmehr entsteht

*) Siehe die später gegebene Tabelle der Molybdänoxyde.

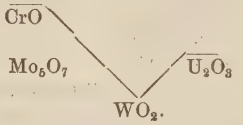
) Chromdioxydhydrat löst sich in kalter Salpetersäure beim Schütteln mit braunrother Farbe, welche der des Wolframdioxyds völlig gleicht und sich im Spectralapparat ebenso verhält. Siehe übrigens Gmelin's Handbuch, bearbeitet von Kraut, Bd. **2, 2. Abth., S. 292 die Angaben von Elliot u. Storer und Popp.

***) In saurer Lösung nicht bekannt.

†) Zimmermann, Ann. Chem. **213**, 327.

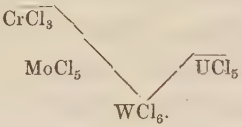
bei der Reduction von MoO_3 durch Zink in saurer Lösung lediglich ein zwischen MoO und Mo_2O_3 stehendes Suboxyd Mo_5O_7, bei der Reduction von WO_3 nur das Dioxyd WO_2.

Stellen wir also die *Endproducte der Reduction* der Verbindungen der vier Elemente auf nassem Wege in einer kleinen Tabelle zusammen, so erhalten wir :



Während wir beim Chrom mit dem kleinsten auch das niedrigste, bei Molybdän und Wolfram mit steigendem Atomgewicht ein entsprechend höheres Oxyd finden, entsteht beim Uran, welches das höchste Atomgewicht besitzt, ein sauerstoffärmeres Product als beim Wolfram.

Das beste Analogon für dieses Verhalten finden wir bei der Betrachtung der erschöpfenden Chlorirung der Metalle. Läfst man über dieselben bei erhöhter Temperatur einen überschüssigen Chlorstrom gehen, so erhält man als Endproducte der Reaction die hier zusammengestellten Verbindungen :



Bei gleicher graphischer Darstellung erhalten wir in beiden Fällen dieselbe Anordnung, eine Unregelmäfsigkeit in dem Verhalten des Urans, während vom Chrom zum Wolfram mit steigendem Atomgewicht die Chlorirung des Metalls, wie die Reduction der Säure weiter fortschreitet.

Im Gegensatz zu diesen Erscheinungen ergiebt die Anwendung anderer Reductionsmittel vollkommen regelmäfsige Verhältnisse. Betrachten wir zu diesem Zweck die Einwirkung von Wasserstoff (trocken), Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff

und Schwefelwasserstoff auf die Verbindungen der vier Elemente.

	H*)	HCl	HJ**)	H_2S***)
CrO_3	Metall leicht	Cr_2O_3	Cr_2O_3	Cr_2O_3
MoO_3	Metall leicht	blaugrünes Oxyd zwischen MoO_3 und MoO_2	Mo_2O_5 resp. MoO_2J †)	blaues Oxyd zwischen MoO_3 und MoO_2
WO_3	Metall etwas schwerer	—	WO_3 wird in conc. warmen Lösungen oberflächlich grün	—
UO_3	UO_2	—	—	—

In allen diesen vier Fällen zeigt der Grad der Reduction eine Abnahme bei steigendem Atomgewicht des Elements.

Aus diesen Thatsachen kann man verschiedene Schlüsse ziehen, je nachdem man die Beständigkeit der Oxyde als etwas für ein Element constantes, als eine Eigenschaft desselben betrachtet (Meyer), oder zwischen Constanz niederer und höherer Oxyde unterscheidet (Zimmermann). Im Sinne des letzteren würde die eben besprochene Tabelle nur für die Constanz der höheren Oxyde in Frage kommen und deren Zunahme bei steigendem Atomgewicht neu bestätigen, da bei diesen Reductionsprocessen keine niederen Oxyde entstehen. Für diese ergäbe sich aus der Reduction mit Zink eine Unregelmäfsig-

*) Wasserstoff bei hoher Temperatur über die Säure geleitet.

) HJ in wässeriger Lösung einwirkend. Vgl. Schulze, Journ. f. prakt. Ch. [2] **21, 439; er erhielt durch Erhitzen der Säuren mit Jodkalium bei Luftabschlufs: Cr_2O_3, Mo_4O_{11} blau, bei W eine blaue Masse, keine bestimmte Verbindung.

***) Siehe auch Zimmermann, Ann. Chem. **216**, 13.

†) Siehe Mauro und Danesi, Zeitschr. f. analyt. Chem. **20**, 507. Verfasser nehmen die Verbindung MoO_2J an, der das Oxyd Mo_2O_5 entspräche; doch glauben sie selbst, es könne unter Umständen noch weitere Reduction eintreten.

keit, da hierbei beim Uran ein sauerstoffärmeres Oxyd entsteht, als beim Wolfram.

Betrachtet man mit Meyer die Stabilität der Oxyde in ihrer Gesammtheit, so kann man beide Tabellen zur Entscheidung heranziehen. Es führt dann die bei der Zinkreduction beobachtete Unregelmäfsigkeit zu der Annahme einer geringeren Beständigkeit für die Verbindungen des Urans mit Sauerstoff, als für die des Wolframs, weil die Reduction beim ersteren weiter fortschreitet; die letzte Tabelle ergiebt das Gegentheil. Dieser Wiederspruch löst sich nur, wenn man bestimmten Vorgängen den Vorzug vor anderen giebt und nur aus ihnen Schlüsse zieht; eine Gleichstellung aller läfst die Stabilität der Oxyde als mit den Verhältnissen wechselnd erscheinen.

Hierzu ist in diesem speciellen Falle zu bemerken, dafs nur die in der letzten Tabelle genannten Reductionsprocesse gestatten, bei allen vier Elementen unter ganz gleichen Bedingungen zu arbeiten, was bei der Reduction mit Zink nicht der Fall ist. Es lassen sich nämlich Chrom- und Uranverbindungen leicht in verdünnter salzsaurer Lösung mit wenig Zink reduciren, während man bei Molybdän und Wolfram zur Anwendung starker Salzsäure und vielen Zinks greifen mufs, was den ganzen Vorgang durchaus verändert. Es scheiden sich sonst schwer lösliche niedere Oxyde des Molybdäns und Wolframs aus, welche weiterer Reduction widerstehen und sich auch in trockenem Zustand dargestellt schwer löslich in Säuren zeigen. Vielleicht könnte dieser Umstand die beobachteten Unregelmäfsigkeiten erklären; alsdann würden in der Chromgruppe für die Beständigkeit der Oxyde nur die unter ganz gleichen Bedingungen verlaufenden Reductionsvorgänge mafsgebend sein.

Specieller Theil *).

I. Frühere Beobachtungen.

Was zuerst die Reduction der *Molybdänsäure* durch Zink in saurer Lösung betrifft und die Möglichkeit einer auf diese Reaction zu gründenden mafsanalytischen Bestimmungsmethode, so lagen darüber bis jetzt die widersprechendsten Angaben vor. Pisani**) deutete dieselbe zuerst am Schlusse seiner Abhandlung über die Trennung des Titans vom Zirkon in einer kurzen Bemerkung ohne Zahlenbelege an. Ebendaselbst sagt er, dafs er beim Wolfram keine zufriedenstellenden Resultate erhalten habe. Rammelsberg ***) veröffentlichte in einer gröfseren Abhandlung über die niederen Oxyde des Molybdäns einen einzigen Versuch mit salzsaurer Lösung, der ein annähernd auf Reduction zum Sesquioxyd stimmendes Resultat ergab. Gestützt auf diese beiden Notizen nahm Fresenius †) die Methode in sein Lehrbuch der quantitativen Analyse auf. Jedoch noch in demselben Jahre erschien in seiner Zeitschrift eine Abhandlung von Wernicke ††), welcher ausführliche Versuchsreihen mit schwefelsauren Lösungen anstellte und daraus die Unbrauchbarkeit der Methode folgerte. — Andererseits wurde sie von Macagno †††) wiederum empfohlen, bezüglich dessen Angaben wir auf die ihre Ungenauigkeit nachweisenden Bemerkungen H. Schiff's *) verweisen können. Man mufste

---

*) Vorläufige Mittheilungen siehe Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1925 und 2975; **16**, 508.

) Compt. rend **59, 301 (1864).

***) Pogg. Ann. **127**, 281 (1866).

†) 6. Auflage, S. 379 (1875).

††) Zeitschr. f. analyt. Chemie **14**, 1 (1875).

†††) Gazetta chimica ital. **4**, 467 (1874).

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 258 (1875).

also im Ganzen die Methode in ihrer bisherigen Gestalt für unbrauchbar erklären.

Bei der *Wolframsäure* hat aufser Pisani (siehe oben) noch Niemand versucht, auf die Reductionserscheinungen eine Bestimmungsmethode zu gründen. Wöhler *) benutzt die Einwirkung von Zink als Darstellungsmethode des Wolframdioxyds; übergiefst man Zink und Wolframsäure mit Salzsäure, so verwandelt sich letztere allmählich in kupferrothe Blättchen des Dioxyds. Eine Angabe jedoch, ob diese Reaction unter Umständen quantitativ verläuft und ob die genannte Verbindung das Endproduct der Reduction ist, habe ich in der Literatur nicht gefunden. Zettnow **) versuchte lediglich die bei ungenügender Reduction entstehenden blauen Lösungen zu titriren, selbstverständlich ohne constante Resultate zu erhalten.

So war durch die bisher vorliegenden Beobachtungen weder für Molybdän- noch für Wolframverbindungen das Endproduct der Reduction mit Sicherheit festgestellt, noch war entschieden, ob sich auf dieselbe gegründete titrimetrische Bestimmungsmethoden anwenden und empfehlen liefsen. Es erscheint leicht begreiflich, dafs die in salzsaurer Lösung angestellten Versuche zu keinem Ziel führen konnten, da man bisher kein Mittel kannte, um dem schädlichen Einflufs der Salzsäure auf die Titration mit Kaliumpermanganat zu begegnen. Diesem Uebelstand ist nunmehr durch den von Zimmermann ***) empfohlenen Zusatz von Manganosulfat bei der Titration gänzlich abgeholfen und es liefsen sich daher von einer erneuten Prüfung der Verhältnisse genauere und sichere Resultate er-

*) Pogg. Ann. **2**, 345. Die Darstellungsmethode später verbessert durch Riche, Ann. chim. phys. [3] **50**, 29.

) Pogg. Ann. **130, 23.

***) Ann. Chem. **213**, 307; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 779.

warten. Wernckе's in schwefelsaurer Lösung gemachte Versuche, welche keine Fehlerquelle in sich trugen, sind durch die meinigen bestätigt worden; warum auch er zu keinem befriedigenden Resultate gelangte und welches die wirklichen Vorgänge bei der Reduction sind, wird aus den folgenden Mittheilungen erhellen.

II. Gewichtsanalytische Methoden.

Bevor zu den eigentlichen Reductionsversuchen geschritten werden konnte, erschien es nöthig, die zu denselben anzuwendenden Präparate auf ihre Zusammensetzung zu untersuchen und bei dieser Gelegenheit die wichtigsten gewichtsanalytischen Methoden einer vergleichenden Prüfung zu unterwerfen. Ich wendete folgende Salze an: Das gewöhnliche Ammoniummolybdat von der Formel $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 + 4H_2O$ und das normale Natriumwolframat $Na_2WO_4 + 2H_2O$. Dieselben sind in vorzüglicher Beschaffenheit käuflich, so dafs die qualitative Analyse kaum Spuren von Verunreinigungen nachzuweisen vermag; nach mehrmaligem Umkrystallisiren sind sie absolut rein. Das Wolframsalz wird behufs Anwendung zur Analyse am besten durch Umschmelzen entwässert, worauf es genau Na_2WO_4 zusammengesetzt ist. Im Allgemeinen ist die quantitative Bestimmung des Molybdäns eine weit unangenehmere Aufgabe als die des Wolframs. Denn die *Flüchtigkeit* der Molybdänsäure, des Glühproducts aller Molybdänoxyde an der Luft, welche von manchen Autoren viel zu wenig beachtet wurde, nöthigt bei *genauen* Bestimmungen stets zu Reductionsvorgängen zu greifen. Man mufs entweder die Säure oder das ihr entsprechende Trisulfid im Wasserstoffstrom in Metall, resp. Disulfid verwandeln; einschliefslich der mafsanalytischen Methode hat man es also stets mit einer Reduction zu thun. Beim Wolfram ermöglicht die Feuerbeständigkeit der Säure auch beim stärksten Glühen ein weit einfacheres Verfahren;

man scheidet sie allein oder in Verbindung mit einer flüchtigen Basis aus, glüht und erhält stets WO_3 zur Wägung. Für die Bestimmung des Molybdäns war daher eine gute mafsanalytische Methode in noch höherem Grad wünschenswerth, als für das Wolfram.

Betrachten wir zunächst die für das *Molybdän* zu Gebote stehenden Methoden.

A. Die *Reduction der Molybdänsäure zu Metall* ist eine Verbesserung der ursprünglich von H. Rose*) vorgeschlagenen Reduction zu Dioxyd MoO_2. Rammelsberg**) wies nach, dafs man den Endpunkt hierbei nur ungenau erkennen kann, da das Dioxyd nur ein Stadium in dem zum Metall fortschreitenden Reductionsprocefs ist und empfahl, die Säure in einem Platinrohr durch mehrstündiges Erhitzen in Metall überzuführen. Auf ähnliche Weise führte auch Debray***) seine Atomgewichtsbestimmungen aus und macht auf Fehlerquellen aufmerksam, welche er durch ein etwas umständliches Verfahren vermeidet. Die Methode schien für *einfache analytische* Zwecke nicht recht bequem und es liegen auch keine Angaben über Anwendung zu solchen vor. Ich suchte sie daher unter Vermeidung des Platinrohres und der Debray'schen Mittel einfacher zu gestalten und mit kleinen Mengen Substanz ihre Genauigkeit zu prüfen.

Es zeigte sich, dafs man die Reduction zu Metall auch in einem *Tiegel* mit durchbohrtem Deckel mittelst eines guten Gasgebläses, wie solches jetzt in allen Laboratorien zu Gebote steht, in verhältnifsmäfsig kurzer Zeit erreichen kann. Ich verwendete einen Platintiegel mit durchbohrtem Deckel, weil

---

*) Handb. d. anal. Chemie **2**, 355 (1851).

**) a. a. O.

***) Compt. rend. **66**, 732 (1868); vgl. auch Dumas, Ann. Chem. **105**, 84 (1858).

darin die Reduction etwas rascher von Statten geht (Versuch 1 bis 3); man kann auch einen sog. Rose'schen Tiegel (Versuch 4), oder wenigstens einen Deckel von Porcellan benutzen; das Zuleitungsrohr für den Wasserstoff ist stets aus Thon.

Zur Analyse des *molybdänsauren Ammons* mufs man dasselbe zuvor einige Stunden im Tiegel in ein auf 170° C. erwärmtes Luftbad bringen; man vermeidet dadurch vollkommen das Spritzen beim nachherigen Erwärmen. Die Temperatur ist ziemlich genau einzuhalten; die Molybdänsäure verliert zwar erst bei höherer Temperatur alles Wasser und Ammoniak, aber es scheint dann auch spurweise Säure weg zu sublimiren; so wurde beim Erhitzen über 200° mehrmals ein kleines Deficit erhalten. — Alsdann erhitzt man den Tiegel in ganz langsamem Wasserstoffstrom gelinde bis zur oberflächlichen Reduction. Um sich ganz vor Verlusten durch Sublimation sicher zu stellen, umwickelt man die Mündung des Zuleitungsrohres mit einem unten zu enger Spitze zulaufenden Platinblech, das in die Oeffnung des Deckels pafst und mitgewogen wird. Nachdem man die Hitze allmählich gesteigert hat, bewirkt man die völlige Reduction zu Metall durch längeres Glühen mit dem stärksten Feuer eines guten Gasgebläses bei starkem Wasserstoffstrom. Auf 0,2 g zu erwartenden Metalls benöthigt man circa $^1/_2$ Stunde Glühen. Die Reduction ist *beendet,* wenn das Gewicht des Tiegels constant resp. sein Inhalt homogen grau gefärbt ist. Eine violette Schicht zeigt die Anwesenheit von noch wenig Oxyd an; man bringt sie durch Umrühren näher an die Tiegelwände und vollendet dann leicht die Reduction. Die Tiegel sind gut durch Glühen an der Luft und nachherige successive Behandlung *) mit Salpetersäure und Ammoniak zu reinigen. Eine Spur Molybdän legirt sich augenscheinlich mit dem Platin, da die Tiegel eine geringe

*) Vgl. Debray a. a. O.

Gewichtszunahme zeigen; jedoch ist dies ohne Einfluss auf die Bestimmung. Die erhaltenen Resultate sind trotz Anwendung kleiner Mengen so scharf, dass sich die Methode auch zu Atomgewichtsbestimmungen vortrefflich eignet. Der eingeleitete Wasserstoff war bei Versuch 1 bis 3 auf das *Sorgfältigste* *) gereinigt, bei Versuch 4 nur auf gewöhnliche Weise getrocknet.

Versuche	Angew. Salz $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 + 4H_2O$	Gefund. Mo	Procente
1.	0,4796	0,2608	54,379
2.	0,6916	0,3762	54,395
3.	0,4937	0,2685	54,385
4.	0,6266	0,3413	54,467.
Berechnet für	Mo = 96	O = 16	54,369
	Mo = 95,9	O = 15,96	54,392
	Mo = 95,8	O = 15,96	54,366
	Mittel aus Versuch 1 bis 3		54,386.

Diese Methode ist auf alle *neutralen* Molybdänsäure enthaltenden Lösungen anwendbar, wenn man sie mit der *Fällung* durch *Mercuronitrat* verbindet. Das Verfahren ist zuerst von Berzelius **) für das Wolfram empfohlen, dann von H. Rose ***) auch auf das Molybdän angewendet worden. Die völlig neutralisirte und von Kohlensäure befreite kalte concentrirte Lösung eines molybdänsauren Salzes wird mit einer klaren concentrirten Lösung von neutralem Mercuronitrat im Ueberschuss versetzt und mit einem Glasstab im Becherglas stark umgerührt. Der voluminöse gelbe Niederschlag ballt sich zusammen und beginnt sofort sich abzusetzen; hat man genügend Reagens zugesetzt und umgerührt, so wird die Flüssigkeit rasch wasserklar. Nach einigen Stunden sinkt der Niederschlag völlig zu-

*) Er wurde geleitet durch und über Permanganat, Kaliumhydroxyd, Chlorcalcium, glühendes Kupfer, Kaliumhydroxyd, Phosphorpentoxyd; vgl. auch Moissan, Ann. chim. phys. [5] **25**, 404.

) Berzelius' Jahresbericht, Jahrgang **21, 143 (1842).

***) Handbuch d. anal. Chemie, 6. Aufl. (1871), **2**, 356.

sammen, indem er krystallinisch wird; man kann ihn auf das Rascheste mit der Saugpumpe filtriren. Substanztheilchen, die sich durch das Umrühren an die Glaswände festsetzen, spült man mit heifser Salpetersäure in einen gewogenen Platintiegel und verdampft; den getrockneten Hauptniederschlag löst man soviel als möglich vom Filter los und bringt ihn in den Tiegel. Das am Filter Haftende kann man mit heifser Salpetersäure in denselben durchspülen und eindunsten, oder man wickelt das Filter sorgfältig zusammen, so dafs die Theilchen durch die umhüllende Kohle reducirt werden, ehe Molybdänsäure wegsublimiren könnte; dann verascht man am Platindraht wie gewöhnlich. Die Reduction zu Metall findet genau auf die oben angegebene Weise statt.

Analytische Belege.

Versuche	Angew. Salz	Gefund. Mo	Gefund. MoO_3	Proc. MoO_3
1.	0,4124	0,2238	0,3357	81,40
2.	0,5309	0,2888	0,4332	81,59
3.	0,3964	0,2152	0,3228	81,43
4.	0,5189	0,2817	0,42255	81,43
5.	0,4116	0,2231	0,33465	81,30
6.	0,5130	0,2796	0,4194	81,75
		Mittel aus den Versuchen		81,48
		Berechnet für Mo = 96	O = 16	81,55.

B. Die *Reduction des Molybdäntrisulfids zu Disulfid* empfiehlt sich vor allem zur Analyse *saurer* Molybdänsäure enthaltenden Lösungen. Sie ist von Liechti und Kempe*) genau beschrieben und sogar zu Atomgewichtsbestimmungen benutzt worden. Auch mir hat sie gute Resultate gegeben; nur erfordert sie viel mehr Zeit als die Reduction zu Metall und der Endpunkt der Reduction ist nicht so scharf zu erkennen. Man darf nämlich das erhaltene MoS_2 im Wasserstoffstrom nicht übermäfsig glühen, da sonst, besonders bei

*) Ann. Chem. **169**, 344.

Anwendung eines Gebläses, das Gewicht constant und beträchtlich abnimmt, also partielle Reduction zu Metall eintritt. Begnügt man sich jedoch mit kürzerem Erhitzen durch einen einfachen Bunsenbrenner, so sind solche Verluste nicht zu befürchten. — Nicht zu empfehlen dagegen ist die von Zenker *) angegebene und auch in Fresenius' **) Lehrbuch übergegangene Modification, wonach man den Schwefelwasserstoff wegkocht und den Niederschlag von MoS_3 mit reinem heifsem Wasser wäscht. Das Trisulfid ist nämlich, wie schon Berzelius fand, in kaltem und noch mehr in heifsem Wasser etwas löslich; wirklich wurde auch beim Arbeiten nach Zenker's Vorschrift ein geringes Deficit erhalten; es setzte sich nach mehrtägigem Stehen jedesmal aus dem völlig klaren Filtrat ein geringer brauner Niederschlag ab, der als Schwefelmolybdän constatirt wurde; dies war beim Waschen mit Schwefelwasserstoffwasser durchaus nicht der Fall.

	Berechnet	Gefunden		
		nach der Methode von Liechti und Kempe		
MoO_3	81,55	81,45	81,72	81,57.

Die besprochenen Methoden sind die sichersten und wichtigsten und man besitzt in denselben für alle Fälle ausreichende Hülfsmittel. Von einer vergleichenden Betrachtung auch der übrigen noch angegebenen Methoden wurde Abstand genommen, da eine solche von Mauro und Danesi ***) angekündigt worden ist.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des *Wolframs* bietet wie gesagt weit geringere Schwierigkeiten.

Die von Berzelius †) empfohlene und beim Molybdän

*) Journ. f. prakt. Chem. **58**, 259.

**) a. a. O.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1380.

†) a. a. O.

besprochene Methode der Fällung der Säure mit Mercuronitrat und Glühen des gebildeten Niederschlags ist bequem und giebt sehr gute Resultate. Die von demselben kurz gegebene Vorschrift hat später von Scheibler *) und Gibbs **) Veränderungen erfahren; ersterer empfiehlt einen Zusatz von Ammoniak bei der Fällung, letzterer von Quecksilberoxyd. Es bleibt jedoch im Filtrat auch ohne diese Zusätze keine Spur Wolfram zurück und dieselben sind daher ganz unnöthig, wenn man genau nach den von mir beim Molybdän gegebenen Vorschriften operirt und vor allem das Absitzen des Niederschlags abwartet. Derselbe unterscheidet sich von dem analogen Molybdänniederschlag nur dadurch, dafs er auch bei längerem Stehen nicht krystallinisch wird, sondern seine voluminöse Form behält.

Berechnet für W = 184 O = 16 78,91 pC. WO_3.
W = 183,6 O = 15,96 78,88 „ „ „

	Gefunden		
WO_3	78,71	78,84	79,01.

Eine zweite schon von Scheele angewandte Methode, die auf Abscheidung der Wolframsäure durch Eindampfen der Lösung mit Salzsäure beruht, ist ebenfalls sehr empfehlenswerth. Die Bedingungen derselben sind genau die bei der Bestimmung der Kieselsäure nöthigen.

Berechnet wie oben 78,91 resp. 78,88 pC.

	Gefunden	
WO_3	78,75	78,95.

Scheibler, welcher zu seinen Untersuchungen dieselben Methoden anwandte und an der genannten Stelle bespricht, hat noch eine dritte, von Margueritte angegebene mit den übrigen verglichen, welche auf der Abscheidung der Wolfram-

*) Journ. f. prakt. Chem. **83**, 273.
) Americ. chemic. Journ. **1, 219.

säure durch Schwefelsäure beruht. Dieselbe trägt jedoch so erhebliche Fehlerquellen in sich, auf welche Scheibler aufmerksam macht, dafs ich es nicht für nöthig hielt, dieselbe in den Kreis dieser Untersuchung zu ziehen. Die sowohl beim Molybdän als beim Wolfram mittelst zweier im Princip durchaus verschiedenen Methoden erhaltenen übereinstimmenden Resultate beweisen genügend die Richtigkeit der für die Salze angegebenen Formeln.

III. Vorgänge bei der Reduction.

Indem ich nunmehr zu dem Haupttheil dieser Arbeit übergehe, bemerke ich im Voraus, dafs ich mich auf das Studium der reducirenden Einwirkung von Zink in saurer Lösung beschränkt habe, da mehrfache Versuche mich überzeugt haben, dafs bei Molybdän- und Wolframverbindungen die Anwendung von Zinkstaub, Zinn, Cadmium (in Stangen und Pulver) u. s. w. *keine* Vortheile bietet, indem diese Reductionsmittel theils zu wenig energisch wirken, theils zu rasch angegriffen werden. Mit amalgamirtem Zink erhält man die gleichen Resultate wie mit gewöhnlichem, aber für den Vortheil eines verminderten Verbrauchs von Zink hat man den Nachtheil bedeutender Verzögerung des Processes. Die Versuche wurden sämmtlich in kleinen, beim Wolfram circa 250 cbcm fassenden Kölbchen mit kleinen Kugelaufsätzen und Kautschukventilen ausgeführt.

Reduction der Molybdänsäure.

Im Allgemeinen wird Molybdänsäure durch Zink in salz- und schwefelsaurer Lösung gleich weit reducirt. Das Gleiche gilt von den Chromoxydsalzen, während sich bei den Uranylsalzen ein Unterschied in der Wirkung beider Säuren insofern zeigt, als nur Salzsäure im Stande ist, die Reduction bis zu Salzen des Oxyds U_2O_3 herbeizuführen, in schwefelsaurer

Lösung dagegen solche des Oxyds UO_2 entstehen *). Nehmen wir hinzu, dafs beim Wolfram sich ebenfalls ein Unterschied im Verhalten beider Säuren zeigt, so stimmen diese Verhältnisse vollkommen mit der Anordnung der vier Elemente in der Gruppe überein.

Die Reduction der Molybdänsäure in *schwefelsaurer* Lösung erfolgt jedoch weit langsamer als in salzsaurer; deshalb sind hier die Farbenübergänge am besten zu erkennen. Bringt man zu der farblosen Lösung eines Molybdates verdünnte Schwefelsäure und Zink und erwärmt bis zu lebhafter Reaction, so wird die Flüssigkeit gelb, grün, roth, wiederum — jedoch dunkler — grün und endlich nach circa zweistündiger Einwirkung *rothbraun*. Ein weiterer Farbenwechsel findet nicht statt und der letzte von grün zu rothbraun wird nur bei Anwendung sehr kleiner Mengen Substanz erreicht (circa 0,05 Ammoniummolybdat). Bei gröfseren entsteht lediglich die grüne Lösung, welche Wernicke **), der mit beträchtlichen Quantitäten arbeitete, für das Endproduct der Reduction hielt. Bei Anwendung verdünnter *Salzsäure* zeigen sich die gleichen Farbenerscheinungen, nur in rascherer Folge und auch hier ist die Reduction gröfserer Mengen unvollständig. Ueberhaupt tritt leicht ein Verbrauch der Säure durch das Zink ein, ehe die Reduction beendet ist; es scheidet sich dann ein brauner Niederschlag ab und man erhät keine stimmenden Zahlen.

Rasch und leicht dagegen findet die Reduction bei Anwendung stärkerer, am besten 27 procentiger Salzsäure statt, durch welche sich noch 0,4 g Ammoniummolybdat in circa 15 bis 20 Minuten reduciren lassen; jedoch wird die Lösung am Schlusse nicht braunroth, sondern gelb, oft mit einem Stich ins Rothe. Die Farbenübergänge finden hier bei lebhafter

*) Siehe Zimmermann, Ann. Chem. **213**, 301.

**) a. a. O.

Reaction so rasch statt, dafs man die einzelnen Phasen des Processes kaum unterscheiden kann.

Titrirt man nun die so erhaltenen Lösungen auf die übliche Weise mit *Kaliumpermanganat*, indem man den Inhalt der Kölbchen in Schalen ausspült, verdünnte Schwefelsäure und — bei Anwendung von Salzsäure zur Reduction — auch Manganosulfatlösung zugiebt und sofort Permanganat einfliefsen läfst, so ergeben die gelben wie die braunrothen Endlösungen übereinstimmende, auf Reduction zu Sesquioxyd Mo_2O_3 stimmende Zahlen. Auch hierbei zeigt sich ein Unterschied in der Wirksamkeit der beiden Säuren; hatte man zur Reduction Schwefelsäure angewendet, so geht der Uebergang in Molybdänsäure nur langsam von Statten, so dafs man die Flüssigkeit stark umrühren mufs, während bei Gegenwart von Salzsäure auch die Wiederoxydation rasch und leicht stattfindet.

Wenn die Reduction nicht bis zum Eintritt der gelben Färbung vorgeschritten, sondern nur die dieser unmittelbar vorhergehende grüne Färbung erreicht war, so giebt die Titrirung den theoretischen zwar sehr nahe stehende, dieselben jedoch nie erreichende Resultate, wie sie auch Wernckе erhalten hat. — Durch diese Thatsachen war die Möglichkeit des Vorhandenseins eines niederen Oxyds in der reducirten Lösung nicht ausgeschlossen, da durch den Zutritt der Luft vor und während der titrimetrischen Operation eine Oxydation hätte stattfinden können. Dieselbe ist gänzlich vermieden durch die von Zimmermann *) bei Chrom- und Uranverbindungen angewandte Methode, nach welcher man die noch heifse, reducirte Lösung in überschüssiges Permanganat einträgt und mit einer empirischen Ferrosulfatlösung zurücktitrirt. Es ist so eine Oxydation durch den Sauerstoff der Luft unmöglich gemacht.

*) Ann. Chem. **213**, 304.

Wendet man dieselbe auf die Molybdänverbindung an, so zeigt sich in der That, dafs die rothbraunen und gelben Lösungen, welche bei Luftzutritt titrirt auf das Sesquioxyd stimmende Zahlen ergeben, noch weiter reducirt sind. Die übereinstimmenden, in salzsaurer und schwefelsaurer Lösung erhaltenen Resultate ergeben für diese Oxydationsstufe des Molybdäns die Formel $Mo_5O_7 = 2\,Mo_2O_3 + 1\,MoO$. *Das Endproduct der Reduction der Molybdänsäure auf nassem Wege ist daher nicht das Sesquioxyd* Mo_2O_3, *sondern ein Suboxyd,* welches zwischen jenem und dem Monoxyd MoO in der Mitte steht.

1 cbcm $KMnO_4$ = 0,0003776 Sauerstoff
1 „ Salzlösung = 0,01005 Salz
1 „ „ = 0,0081959 MoO_3.
Schwefelsäure enthielt $7^1/_2$ pC. H_2SO_4
Salzsäure „ 27 „ HCl.

Versuche	Salzlösung	HCl	H_2SO_4	$KMnO_4$	Procente Sauerstoff
1-3	5	40	—	19,3-19,4	17,78-17,87
4-6	5	—	60	19,3-19,4	17,78-17,87
7-8	10	40	—	38,6-38,7	17,78-17,82
9-10	20	60	—	77,2-77,3	17,78-17,80.

	Berechnet
Mo_2O_3	16,66
Mo_5O_7	17,77
Mo_3O_4	18,5.

Die Lösung dieses *Suboxyds* wird an der Luft momentan zu Sesquioxyd oxydirt; eine Eigenschaft, die es mit den Endproducten der Reduction von Chrom und Uranverbindungen theilt, da CrO und U_2O_3 ebenfalls momentan in Cr_2O_3 und UO_2 übergehen. Aber auch das Molybdän*sesquioxyd* zeigt sich dem Sauerstoff der Luft gegenüber nicht unempfindlich; denn nur wenn die Reduction schon bis zum Suboxyd weitergeschritten war, erhält man bei der Titration an der Luft genau auf das Sesquioxyd stimmende Zahlen; andernfalls hatte in der kurzen Zeit während der Operation eine allerdings nur

partielle Oxydation stattgefunden. (Resultate von Wernecke.) Es wäre zwar auch möglich, dafs die grüne Lösung noch gar nicht das Sesquioxyd enthielte, sondern die Lösung desselben ebenso gefärbt wäre, wie die des Suboxyds, so dafs man es nicht erreichen könnte, ohne dafs die Reduction sofort bis zum Suboxyd fortschritte, welcher Uebergang dann ohne Farbenwechsel statthätte. Jedoch scheinen sowohl die vor den Endlösungen auftretende grüne, als auch die dieser vorangehende, in schwefelsaurer Lösung längere Zeit beständige rothe Flüssigkeit nichts anderes als das Sesquioxyd zu enthalten. Denn titrirt man diese Lösungen bei Luftabschlufs, wie vorher besprochen, so erhält man bei beiden nahezu gleiche, beiläufig auf das Sesquioxyd stimmende Zahlen. Genaue Resultate lassen sich selbstverständlich für die Uebergangsstufen eines *stetig fortschreitenden* Reductionsprocesses nicht erwarten. Vielleicht findet hier ein ähnliches Verhältnifs statt, wie beim Chromsesquioxyd, für welches der Uebergang von der violetten zur grünen Lösung als Zerfall in saure und basische Salze fast sicher erwiesen ist. Die grüne Molybdänlösung wird beim Stehenlassen an der Luft roth; ob durch Abkühlung oder durch geringe Oxydation ist nicht zu entscheiden. Mit Ammoniak übersättigt geben alle besprochenen Lösungen braune Niederschläge, die sich beim Trocknen an der Luft oxydiren. Vor den Spectralapparat gebracht zeigen sie keine charakteristischen Streifen, sondern geben lediglich verschieden ausgedehnte einseitige Absorption des Spectrums, wodurch sie sich von den Lösungen der niederen Sauerstoffverbindungen des Chroms und Urans unterscheiden.

Dürfen wir mittelst dieser Ergebnisse einen Versuch machen, die bei dem *Reductionsprocefs der Molybdänsäure* auftretenden Stadien, soweit sie sich durch Farbenübergänge kennzeichnen, zu interpretiren, so erhalten wir folgendes Bild des Processes :

1.	farblos	MoO_3
2.	gelb	MoO_2 in verdünnter Lösung
3.	grün (hell)	Mischfarbe *)
4.	roth	Mo_2O_3
5.	grün (dunkler)	Mo_2O_3; Zerfall in saure und basische Salze
6.	braunroth resp. gelb	Mo_5O_7 in concentrirter und verdünnter Lösung.

Durch diese Angaben erklären sich die am Anfang dieser Abhandlung in die Tabelle der Oxyde eingefügten Farben; mit absoluter Sicherheit sind dieselben wie gesagt *nicht* festgestellt.

Reduction der Wolframsäure.

Im Allgemeinen findet die Reduction der Wolframsäure durch Zink in saurer Lösung weit schwieriger statt, als die der Molybdänsäure. Bei Anwendung von Schwefelsäure oder verdünnter Salzsäure erhält man lediglich blauschwarze, trübe Flüssigkeiten, welche bei der Titration mit Kaliumpermanganat keine übereinstimmenden Zahlen geben; man gelangt nur mit *stärkerer Salzsäure*, am besten mit der schon bei der Molybdänsäure verwendeten 27 procentigen, zum Ziel. Versetzt man die Auflösung einer geringen Menge von Wolframat mit Salzsäure von obiger Concentration und einer genügenden Menge Zink, so wird bei äufserst heftiger Reaction die Lösung blau, dann schwarz, schwarzgrün und endlich nach circa 10 Minuten dunkel rothbraun; ein weiterer Farbenwechsel tritt nicht ein.

Diese rothe Lösung zeigt zwar, vor den Spectralapparat

---

*) Vgl. Berzelius: „*grünes Molybdänoxyd*"; Gemenge von blauem Oxyd Mo_3O_8 und Dioxyd MoO_2. Siehe Gmelin-Kraut, Handbuch d. Chem., 6. Aufl., **2**, 2, S. 164.

gebracht, kein charakteristisches Absorptionsspectrum, sondern lediglich einseitige Absorption, wie die Molybdän-Lösungen; jedoch läfst sich mittelst des Spectroskops *) leicht erkennen, ob man das Ende der Reduction erreicht hat. Es tritt dann plötzlich ein Spectrum auf, das ein rothes Band zeigt, welchem mehr oder weniger Gelb und Grün beigemengt und dessen Lichtstärke und Ausdehnung sehr wechselnd ist. Trotzdem dient diese Spectralreaction sehr gut zur Erkennung der rothen Lösung, da die vorhergehenden trüben Lösungen keinerlei Farbenerscheinung geben.

Titrirt man nun die so charakterisirte Lösung auf die übliche Weise mit Permanganat, so erhält man Zahlen, die den für Reduction zu Wolframdioxyd berechneten nahestehen, dieselben jedoch nie erreichen. Trägt man dieselbe jedoch nach dem beim Molybdän beschriebenen Zimmermann'schen Verfahren in überschüssiges Permanganat ein, so erhält man genaue, auf das Dioxyd stimmende Zahlen.

Das Endproduct der Reduction der Wolframsäure auf nassem Wege durch Zink ist also das Dioxyd WO_2. Die Lösung desselben oxydirt sich theilweise an der Luft, weshalb man nur mit der Methode des Eintragens bei Luftabschlufs richtige Resultate erhält. Dieselbe partielle Oxydation erleidet wahrscheinlich das Molybdänsesquioxyd, wie ich im vorigen Abschnitte gezeigt habe.

1 cbcm $KMnO_4$ = 0,000285 Sauerstoff
1 „ Salzlösung = 0,0127 Salz
1 „ „ = 0,01004 WO_3
1 „ Ferrosulfat = 2,06 cbcm Permanganat
(30 g Eisendoppelsalz im Liter)
Salzsäure enthielt 27 pC. HCl.

*) Ein kleines Spectroskop à vision directe genügt vollkommen.

Versuche	Salzlösung	HCl	Zn	überschüssiges $KMnO_4$	$FeSO_4$	$KMnO_4$	Procente Sauerstoff
1.	10	80	16	38,4	7,0	24,0	6,81
2.	5	50	11	32,8	10,0	12,2	6,92
3.	10	70	14	34,8	5,0	24,5	6,95
4.	10	80	14	28,3	2,0	24,2	6,86
5.	10	80	15	51,2	13,0	24,4	6,92
6.	5	70	13	30,6	9,0	12,1	6,86.

Berechnet für WO_2 6,89 pC.

Volle Bestätigung der bei der Titration mit Kaliumpermanganat gewonnenen Resultate brachte mir noch die Anwendung einer von Zimmermann*) in Vorschlag gebrachten und bei Uranverbindungen erfolgreich verwandten Methode. Dieselbe besteht darin, dafs man die reducirte Flüssigkeit in überschüssiges *Kaliumdichromat* einträgt, und den nach der Oxydation verbleibenden Ueberschufs des letzteren jodometrisch mifst. Bei Anwendung reinen Zinks ergiebt diese Methode genau die gleichen Resultate, wie die Permanganattitration, nämlich Reduction der Wolframsäure zu Wolframdioxyd :

1 cbcm Dichromat = 0,0016908 $K_2Cr_2O_7$
1 „ „ = 0,0002758 Sauerstoff
1 „ Salzlösung = 0,0126724 Na_2WO_4
1 „ „ = 0,01 WO_3
1 „ $Na_2S_2O_3$ = 0,99 cbcm Dichromat.

Versuche	Salzlösung	eingetragen in überschüssiges Dichromat	$Na_2S_2O_3$	$K_2Cr_2O_7$	Procente Sauerstoff
1.	10	40	15,3	24,8	6,84
2.	10	50	25,2	25,0	6,89
3.	5	40	27,9	12,4	6,84
4.	10	40	15,4	24,7	6,81
5.	5	30	17,6	12,6	6,95
6.	10	40	15,0	25,1	6,92.

Berechnet für WO_2 6,89 pC.

*) Ann. Chem. **213**, 316.

Es bestätigen also zwei ganz verschiedene Methoden die festgestellte Thatsache, dafs die rothe Lösung keine niedrigere Oxydationsstufe des Wolframs enthält. Leider läfst sich die *Dichromat*methode, bei welcher die angewandte Salzsäure ohne Einflufs und daher ein Zusatz von Manganvitriol unnöthig ist, aus einem anderen Grunde nicht für praktische Zwecke empfehlen. Der Eisengehalt des käuflichen Zinks, der durch Titration mit Permanganat leicht festzustellen ist, bietet hier ein Hindernifs, indem die Einwirkung von Eisenoxydul auf Kaliumdichromat einerseits und von Eisenoxyd auf Jodkalium andererseits die Anbringung einer einfachen Correction für denselben erschweren.

Die beim Wolfram erhaltenen Resultate liefsen die Anwendung der Dichromatmethode auch zur Controle der beim *Molybdän* mittelst Permanganat erhaltenen Resultate wünschenswerth erscheinen. Hier jedoch verhindert noch ein zweiter Umstand die Erlangung genauer Zahlen. Molybdänsäure wirkt nämlich auf Jodwasserstoffsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas ein; bei erhöhter Temperatur erhält man sogar eine bestimmte Reductionsstufe, wie Eingangs dieser Abhandlung erwähnt wurde. Es wird also bei Zugabe von Jodkaliumlösung ein geringer Antheil Jod *zuviel* in Freiheit gesetzt, weshalb man weniger Dichromat, als durch das Molybdänoxyd reducirt wurde, in Rechnung bringt. Die Resultate müssen also um weniges zu niedrig ausfallen, was sich auch in der That gezeigt hat. Trotzdem brachte die Anwendung dieser Methode eine indirecte Bestätigung für die Annahme eines Suboxyds Mo_5O_7, indem zwar nicht die dieser Reductionsstufe entsprechende Zahl Cubikcentimeter Dichromatlösung verbraucht wurden, aber doch *mehr* als sich für Reduction zu Mo_2O_3, dem Sesquioxyd, berechnet.

Sonst findet jedoch die Einwirkung des Kaliumdichromats auf die niederen Molybdänoxyde ebenso leicht statt, wie auf die

Wolframoxyde. Die Thatsache, dafs die Chromsäure im Stande ist, die niederen Sauerstoffverbindungen der zu ihrer Gruppe gehörigen Elemente Molybdän, Wolfram und Uran rasch und vollständig bei gewöhnlicher Temperatur in die entsprechenden Säuren überzuführen, bietet eine neue bemerkenswerthe Analogie im Verhalten genannter drei Elemente.

IV. Mafsanalytische Bestimmungsmethoden.

Sowohl beim Molybdän als beim Wolfram läfst sich auf die im vorigen Abschnitte geschilderten Reductionsvorgänge eine mafsanalytische Bestimmung gründen. Nur wird man nicht bei Beiden das Endproduct der Reduction der Methode zu Grund legen, da das Molybdänsuboxyd Mo_5O_7 wegen seiner grofsen Veränderlichkeit zu leicht Fehlerquellen bieten würde. Man reducirt in beiden Fällen vollständig und zwar in salzsaurer Lösung; die Molybdänverbindung titrirt man in der gewöhnlichen Weise an der Luft, wobei das gebildete Suboxyd vor der Titrirung in Sesquioxyd übergeht, welche letztere Reductionsstufe man den Berechnungen zu Grunde legt. Beim Wolfram dagegen titrirt man bei Luftabschlufs und nimmt eine Reduction zu Wolframdioxyd an. — *Die Ausführung* ist im Wesentlichen mit geringen Modificationen in beiden Fällen dieselbe. Man versetzt die Lösung des Salzes in wenig Wasser bei Mo mit 50 bis 60, bei W mit 70 bis 80 cbcm 27 procentiger Salzsäure und fügt dazu bei Mo 8 bis 10, bei W 14 bis 15 g Zink in Stangenform und möglichst grofsen Stücken, dessen etwaiger Eisengehalt durch Titration festgestellt ist. Die Lösung des Salzes darf 0,3 g MoO_3 *) resp. 0,1 g WO_3 enthalten; beim Wolfram erwärmt man sie zuvor auf dem Wasserbad und setzt dann sofort Salzsäure und Zink zu. Dadurch vermeidet

*) Hat man geringere Mengen Molybdat angewendet, so genügen auch 40 cbcm HCl; 60 cbcm unter allen Umständen.

man eine Abscheidung von Wolframsäure in fester Form, welche bei längerem Stehen stattfindet; es setzen sich alsdann stets Theilchen derselben am Boden des Kölbchens fest und bleiben beim Ausgiefsen der Lösung blau gefärbt zurück. — Die Reaction ist in beiden Fällen eine lebhafte, beim Wolfram sogar äufserst heftige, so dafs hier ein späteres Erwärmen ganz unnöthig ist; beim Molybdän kann man dadurch manchmal das Ende beschleunigen. Hat die Lösung bei Mo die gelbe, bei W die rothe Farbe angenommen, so kühlt man das Kölbchen, beim Wolfram mit besonderer Sorgfalt, ab.

Von nun an ist das Verfahren ein verschiedenes. Die reducirte *Molybdän*lösung spült man in eine Porcellanschale, in welche man etwa 40 cbcm verdünnte Schwefelsäure und 20 cbcm einer Manganosulfatlösung gebracht hatte. Letztere mufs frei von Ferrosalz sein (was man durch Abdampfen der Salzlösung mit Salpetersäure leicht bewirken kann) und enthält 200 g im Liter. Alsdann verdünnt man stets mit dem gleichen Volumen Wasser — circa 1 Liter — und läfst sofort aus einer Pipette eine gröfsere Anzahl Cubikcentimeter verdünnter Permanganatlösung zufliefsen. Man titrirt endlich unter starkem Umrühren bis zum Eintritt einer Rosafärbung und zieht von der verbrauchten Menge Permanganat die für das im Zink befindliche Eisen und die Färbung der Wassermenge gebrauchten Theile ab. Der Titer der Permanganatlösung wurde stets nach der von Volhard *) empfohlenen vorzüglichen Titerstellung auf Kaliumdichromat genommen. Die erhaltenen Resultate sind genau und die Methode ist daher unbedingt empfehlenswerth.

1 cbcm $KMnO_4$ = 0,000752185 Sauerstoff
1 „ „ „ = 0,00451311 MoO_3.

---

*) Ann. Chem. **198**, 333.

Nr.	Salz	$KMnO_4$	Procente MoO_3
1.	0,05025	9,1	81,73
2.	0,1005	18,1	81,28
3.	0,05025	9,1	81,73
4.	0,1005	18,2	81,73
5.	0,15075	27,2	81,43
6.	0,2010	36,2	81,28
7.	0,2205	39,8	81,46
8.	0,1565	28,2	81,32
9.	0,1142	20,6	81,40
10.	0,3453	62,4	81,56
11.	0,2713	48,9	81,35
12.	0,3125	56,5	81,60
13.	0,3289	59,6	81,78
14.	0,2868	51,9	81,67.

Berechnet 81,55 pC. MoO_3.

Beim *Wolfram* spült man die reducirte kalte Lösung rasch und vorsichtig unter stetem Umrühren in eine Porcellanschale, in welche man überschüssiges Permanganat, 70 bis 100 cbcm verdünnte Schwefelsäure und 40 cbcm Manganosulfatlösung, jedoch sonst noch kein Wasser gebracht hatte. Erst nach dem Ausspülen des Kölbchens verdünnt man auf etwa 1 Liter. Bei Gegenwart so grofser Mengen Salzsäure, mehr als 50 cbcm, übt nämlich das Manganosulfat seine sauerstoffübertragende *) Wirkung nur in concentrirter Lösung aus; andererseits wirken in solchen Permanganat und Manganosulfat leicht unter Manganodioxydabscheidung aufeinander ein. Dies geschieht stets nach einiger Zeit oder bei erhöhter Temperatur; man hat daher auf rasches Arbeiten zu achten. In die noch überschüssiges Permanganat enthaltende Lösung läfst man nunmehr Ferrosulfatlösung **) im Ueberschufs einfliefsen und titrirt endlich mit Permanganat bis zum Eintritt der Rosafärbung.

*) Ann. Chem. **213**, 107.

**) Der Titer derselben ist öfters zu controliren.

Die Methode hat den Nachtheil, dafs sich nur sehr kleine Mengen Wolframsäure auf diese Weise reduciren lassen, wodurch die procentischen Fehler leicht grofs werden; man kann jedoch durch Verdünnung einer gröfseren Salzmenge auf bestimmtes Volumen und Abziehen einer Anzahl Cubikcentimeter leicht der gestellten Bedingung genügen. Dafs sich bei Einhaltung der gegebenen Vorschriften eine für mafsanalytische Bestimmungen genügende Genauigkeit erzielen läfst, beweisen die erhaltenen Resultate.

1 cbcm $KMnO_4$ = 0,000273 Sauerstoff
1 „ „ = 0,00396 WO_3
1 „ $FeSO_4$ = 2,34 cbcm Permanganat.
(30 g Eisendoppelsalz im Liter.)

Nr.	Salz	$KMnO_4$ überschüssig	$FeSO_4$	$KMnO_4$	Procente WO_3
1.	0,0863	43,0	11,0	17,26	79,2
2.	0,1027	41,7	9,0	20,64	79,6
3.	0,1177	40,1	7,0	23,72	79,8
4.	0,0987	50,2	13,0	19,78	79,3
5.	0,1042	46,5	11,0	20,76	78,9
6.	0,1229	47,6	10,0	24,20	77,9
7.	0,1236	43,1	8,0	24,38	78,1
8.	0,1267	55,6	13,0	25,18	78,7.

Berechnet 78,91 pC. WO_3.

Da Wolfram sich leicht gewichtsanalytisch bestimmen läfst, so ist eine mafsanalytische Bestimmung desselben weniger Bedürfnifs, als die des Molybdäns. Ueberdies ist letztere insofern von besonderem Interesse, als sie sich zu einer mafsanalytischen Bestimmung der *Phosphorsäure* benutzen läfst. Dieses Verfahren der Phosphorsäurebestimmung habe ich bereits ausführlich beschrieben (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1929) und daselbst auch die Beleganalysen mitgetheilt.

V. Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure.

Verbindet man die im vorigen Abschnitt besprochene mafsanalytische Bestimmung der Molybdänsäure mit der Fällung der Phosphorsäure durch Ammoniummolybdat, so erhält man ein titrimetrisches Verfahren zur Phosphorsäurebestimmung. — Zu diesem Zweck empfahl schon Macagno *) die Reduction der Molybdänsäure; seine Versuche wurden jedoch als ungenau von Schiff **) zurückgewiesen, was ich im ersten Abschnitt dieser Arbeit erwähnt habe. Ueber eine praktische Anwendung dieses Verfahrens ist nichts bekannt geworden. Nachdem nun jetzt die Bedingungen der Reduction der Molybdänsäure genau festgestellt sind, läfst sich auch eine sichere Methode auf dieselbe gründen.

Man fällt zunächst die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammonium auf bekannte Weise aus. Die Lösung dieses Reagens, das man am besten nach Fresenius'***) Vorschrift bereitet, mufs ganz klar und eventuell von dem sich darin bildenden, kürzlich als ein Hydrat der Molybdänsäure erkannten †) gelben Bodensatz abfiltrirt sein. Die Abscheidung des Niederschlags bewirkt man, indem man das die Flüssigkeit enthaltende Becherglas einige Zeit über einem Wasserbad erwärmt; er ist so völlig frei von beigemengter Molybdänsäure. Das erhaltene Ammoniumphosphomolybdat wäscht man (auf der Saugpumpe) mit einer nahezu gesättigten Lösung von reinem Ammoniumsulfat aus, bis ein Tropfen des Filtrats mit Schwefelammonium und verdünnter Säure versetzt keine dunkle Färbung ††) mehr giebt. Man löst dann den

*) a. a. O.

**) a. a. O.

***) a. a. O. S. 404 und Lehrb. der qualit. Anal., 10. Aufl. (1860), §. 50.

†) Parmentier, Compt. rend. **95**, 839.

††) Diese Reaction auf Molybdän ist so empfindlich, dafs man einen

Niederschlag auf dem Filter in nicht zuviel Ammoniak auf, verdünnt auf ein bestimmtes Volumen und verwendet von dieser Lösung so viel Cubikcentimeter zur Reduction, dafs darin höchstens 0,3 g MoO_3 enthalten sind. Man darf nicht mehr als 30 cbcm abziehen, sonst wird die Flüssigkeit zu verdünnt.

Alsdann reducirt man mit Zink und Salzsäure auf die oben angegebene Weise. Man führt mit derselben ammoniakalischen Lösung mehrere Titrationen aus und nimmt das Mittel aus diesen als Wahrheit an; aus der zur Oxydation verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter Permanganat berechnet sich zunächst die vorhandene Molybdänsäure und weiterhin die Phosphorsäure. Meine Resultate weisen auf eine solche Zusammensetzung des gelben Niederschlags hin, wie sie Finkener*) und Pemberton**) angegeben haben und lassen ein *constantes* Verhältnifs von 24 MoO_3 auf 1 Phosphorsäureanhydrid (bei wechselndem Ammoniak- und Wassergehalt) darin annehmen, welches auch den folgenden Berechnungen zu Grund gelegt wurde.

1 cbcm $KMnO_4$ = 0,0007585 Sauerstoff
1 „ „ = 0,004551 MO_3
1 „ „ = 0,0001869 P_2O_5.

Angewandt Na_2HPO_4, $12H_2O$	Gebr. cbcm $KMnO_4$	Gefunden P_2O_5	Gefunden P_2O_5 in pC.
0,5848	30,8	0,1152	19,71
—	31,1	0,1160	19,83
—	31,3	0,1167	19,95
—	31,0	0,1156	19,77
0,3902	20,5	0,0766	19,66
0,7804	41,6	0,1555	19,92
0,1951	20,6	0,0385	19,73.

Berechnet 19,83 pC. P_2O_5.

---

schwachen hellbräunlichen Schimmer ohne Nachtheil vernachlässigen darf.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1638.

) Chem. News **46, 4.

Die Lösung wurde stets auf 500 cbcm, nur im letzten Fall auf 250 cbcm verdünnt und davon jedesmal 25 cbcm zu einer Reduction angewendet. Die gewichtsanalytische Bestimmung ergab genau das theoretisch berechnete Resultat.

Ein *Ferriphosphat* enthielt nach gewichtsanalytischer Bestimmung 35,99 pC. Phosphorsäureanhydrid; mafsanalytisch 35,85 bis 35,97 pC.

Ein *Guanosuperphosphat* enthielt gewichtsanalytisch 21,85 pC. Phosphorsäureanhydrid; mafsanalytisch 21,79 bis 21,88 pC.

Diese Methode ist in *allen Fällen* anwendbar, in denen die Abscheidung der Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat statthaben kann. Sie empfiehlt sich besonders bei Gegenwart aller der Körper (Eisen, Aluminium u. s. w.), welche bisher die Anwendung eines titrimetrischen Verfahrens ausschlossen. Von der in diesen Fällen üblichen gewichtsanalytischen Methode Sonnenschein's unterscheidet sie sich nur in ihrem *zweiten Theil.* Sie besitzt vor derselben den Vorzug grofser *Raschheit* der Ausführung und bietet daher eine bedeutende Erleichterung für häufige Ausführung von Phosphorsäurebestimmungen.